



PCT/EP200 4 / 05030

4 / 05030

16 MAART 2004

**SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

EP04/50308

Bescheinigung

REC'D 02 JUN 2004

WIPO PCT

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 17. NOV. 2003

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren Administration des brevets Amministrazione dei brevetti

H. Jenni

771899
8 771899
199

Patentgesuch Nr. 2003 0515/03

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Monoazochinolon-Pigmente, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Patentbewerber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel

Anmelde datum: 25.03.2003

Voraussichtliche Klassen: B29B, C09B, C09D, G03B

Monoazochinolon-Pigmente, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Monoazochinolon-Pigmente, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Farbmittel, insbesondere zum Einfärben von hochmolekularem Material.

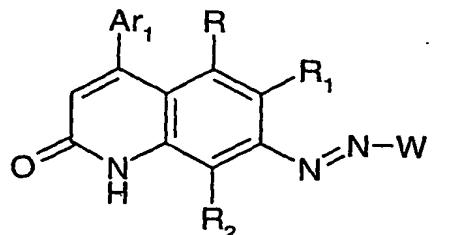
Monoazochinolon-Pigmente sind bekannt. So offenbart beispielsweise die US-A-3,119,808 Monoazochinolon-Pigmente, die weder Sulfonsäure- noch Carbonsäuregruppen an der Kupplungskomponente enthalten.

Die immer höher werdenden Anforderungen an die Qualität der Färbungen, wie z.B. die Echtheiten, oder an anwendungstechnische Eigenschaften, wie z.B. das Migrationsverhalten oder die Überlackierbarkeit, haben dazu geführt, dass weiterhin ein Bedarf an neuen Pigmenten besteht, welche verbesserte Eigenschaften, insbesondere in Bezug auf die Echtheiten, aufweisen.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte Monoazochinolon-Pigmente, insbesondere für die Herstellung von Lacken, Druckfarben und Farbfiltern oder zum Einfärben von Kunststoffen, zu finden, welche die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse besitzen. Die neuen Pigmente sollten Färbungen mit einer hohen Farbtonreinheit, hohen Farbstärke, guten Überlackier- und Migrationsbeständigkeit ergeben. Die erhaltenen Färbungen sollten insbesondere gute Hitze-, Licht- und Wetterechtheiten aufwiesen.

Es hat sich gezeigt, dass mit den weiter unten definierten neuen Monoazochinolon-Pigmenten die gestellte Aufgabe weitgehend gelöst wird.

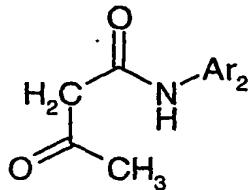
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Monoazochinolon-Pigmente, welche in einer ihrer tautomeren Formen der Formel



(1)

entsprechen, worin

W unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₂₄-Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl oder ein Rest der Formel



(1a)

ist, worin

Ar₂ unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₂₄-Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl ist,

Ar₁ unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₂₄-Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl sind,

R, R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Cyano, CF₃, Nitro, NR₃R₄, COOR₄, NR₄COR₃, COO⁻X⁺, COR₄, OR₄, SR₃, SO₂R₃, SO₂NR₃R₄, SO₃⁻X⁺, oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch R₅ substituiertes C₆-C₂₄-Aryl bedeuten,

R₃ C₁-C₆-Alkyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Hydroxy, OR₇, Cyano, Nitro, SR₇, NR₆R₇, COOR₇, CONR₆R₇, NR₆COR₇, NR₆COOR₇, COO⁻X⁺, COR₄, OR₄, SO₂R₇, SO₂NR₆R₇, SO₃⁻X⁺ oder SO₃R₇ substituiertes C₆-C₁₂-Aryl, ist,

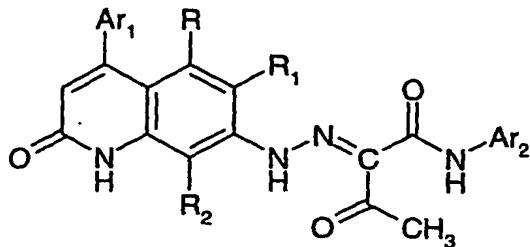
R₄ Wasserstoff ist oder die Bedeutung von R₃ hat,

R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro NR₇R₈ oder OR₇ ist,

R₆ Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl,

R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Benzyl steht, und X⁺ ein Kation H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺_{1/2}, Ca⁺⁺_{1/2}, Sr⁺⁺_{1/2}, Ba⁺⁺_{1/2}, Cu⁺, Cu⁺⁺_{1/2}, Zn⁺⁺_{1/2}, Mn⁺⁺_{1/2}, Al⁺⁺⁺⁺_{1/3} oder [NR₉R₁₀R₁₁R₁₂]⁺ ist, worin R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Benzyl sind, und R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl stehen.

Bevorzugte Monoazochinolon-Pigmente entsprechen der Formel



(1b),

worin

Ar₁ und Ar₂ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₂₄-Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl sind,

R, R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Cyano, CF₃, Nitro, NR₃R₄, COOR₄, NR₄COR₃, COO⁻X⁺, COR₄, OR₄, SR₃, SO₂R₃, SO₂NR₃R₄, SO₃⁻X⁺, oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch R₅ substituiertes C₆-C₂₄-Aryl bedeuten,

R₃ C₁-C₆-Alkyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Hydroxy, OR₇, Cyano, Nitro, SR₇, NR₆R₇, COOR₇, CONR₆R₇, NR₆COR₇, NR₆COOR₇, COO⁻X⁺, COR₄, OR₄, SO₂R₇, SO₂NR₆R₇, SO₃⁻X⁺ oder SO₃R₇ substituiertes C₆-C₁₂-Aryl, ist,

R₄ Wasserstoff ist oder die Bedeutung von R₃ hat,

R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro NR₇R₈ oder OR₇ ist,

R₆ Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl,

R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Benzyl steht, und X⁺ ein Kation H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺_{1/2}, Ca⁺⁺_{1/2}, Sr⁺⁺_{1/2}, Ba⁺⁺_{1/2}, Cu⁺, Cu⁺⁺_{1/2}, Zn⁺⁺_{1/2}, Mn⁺⁺_{1/2}, Al⁺⁺⁺_{1/3} oder [NR₉R₁₀R₁₁R₁₂]⁺ ist, worin R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Benzyl sind, und R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl stehen.

Als C₆-C₂₄-Aryl kommen für W, Ar₁ und Ar₂ unabhängig voneinander z.B. Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 4-Biphenyl, Phenanthryl, 2- oder 9-Fluorenyl oder Anthracenyl, vorzugsweise. Phenyl, 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl in Betracht.

W, Ar₁ und Ar₂ als Heteroaryl sind unabhängig voneinander beispielsweise ein mehrfach ungesättigtes heterocyclisches Gerüst aus 5 bis 18 Atomen, ausgewählt aus C, N, O und S,

welches mindestens 6 konjugierte π -Elektronen enthält. Dies ist z.B. Thienyl, Benzo[b]thienyl, Dibenzo[b,d]thienyl, Thianthrenyl, Furyl, Furfuryl, 2H-Pyranyl, Benzofuranyl, Isobenzofuranyl, Dibenzofuranyl, Phenoxythiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyridyl, Bipyridyl, Triazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Indolizinyl, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Quinolizinyl, Chinolyl, Isochinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxaliny, Chinazoliny, Cin-nolinyl, Pteridinyl, Carbazolyl, Carbolinyl, Benzotriazolyl, Benzoxazolyn, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Furazanyl oder Phenoxazinyl.

C_1 - C_6 -Alkyl als R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{16} und R_{17} und als Substituent in R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} ist unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isobutyl, Heptyl oder Hexyl.

R , R_1 und R_2 als C_6 - C_{24} -Aryl sind unabhängig voneinander z.B. Phenyl und Naphthyl.

R_3 und R_4 als C_6 - C_{12} -Aryl sind unabhängig voneinander z.B. Phenyl und Naphthyl.

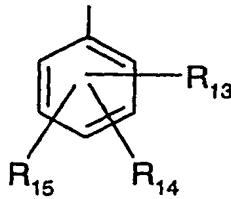
R_5 als C_1 - C_4 -Alkyl ist Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl.

C_1 - C_3 -Alkyl als R_6 , R_7 und R_8 ist unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl und Isopropyl.

Als Halogen kommt für R , R_1 , R_2 und R_5 und als Substituent in R_3 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

Ar_1 als Arylrest bedeutet vorzugsweise einen Phenyl- oder Naphthylrest, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten R_8 substituiert werden können.

Bevorzugt als Ar_1 ist ein Rest der Formel

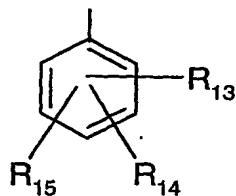


(2),

worin

R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Cyano, CF₃, Nitro, NR₃R₄, COOR₄, NR₄COR₃, COO⁻X⁺, COR₄, OR₄, SR₃, SO₂R₃, SO₂NR₃R₄, SO₃R₄, SO₃⁻X⁺, oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch R₅ substituiertes C₆-C₁₂-Aryl bedeuten.

Bevorzugt als Ar₂ ist ein Rest der Formel



(2),

worin

R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Cyano, CF₃, Nitro, NR₃R₄, COOR₄, NR₄COR₃, COO⁻X⁺, COR₄, OR₄, SR₃, SO₂R₃, SO₂NR₃R₄, SO₃R₄, SO₃⁻X⁺, oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch R₅ substituiertes C₆-C₁₂-Aryl bedeuten.

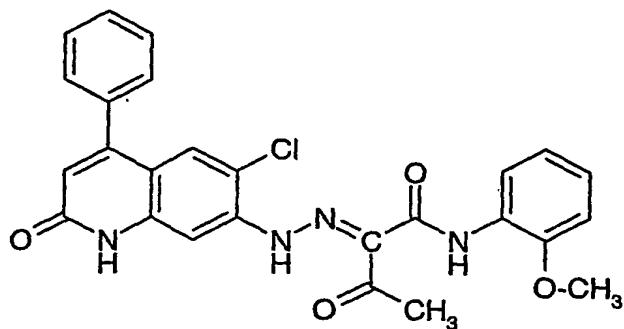
In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Monoazochinolon-Pigmente der Formel (1) sind R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Chlor, COOR₅, NR₄COR₃, COO⁻X⁺, oder SO₃⁻X⁺, R₅ ist Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl, und X⁺ ist ein Kation Na⁺, Mg⁺⁺_{1/2}, Ca⁺⁺_{1/2}, Sr⁺⁺_{1/2}, Ba⁺⁺_{1/2}, oder [NR₉R₁₀R₁₁R₁₂]⁺, worin R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₃-Alkyl, Halogen, Nitro, OR₇, N(R₇)₂ substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₃-Alkyl, Halogen, Nitro, OR₇, N(R₇)₂ substituiertes Benzyl sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Monoazochinolon-Pigmente der Formel (1) sind R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, Chlor, COOR₅, NR₄COR₃, COO⁻X⁺, oder SO₃⁻X⁺, R₅ ist Wasserstoff oder

C_1 - C_2 -Alkyl, und X^+ ist ein Kation Na^+ , $Mg^{++}_{1/2}$, $Ca^{++}_{1/2}$, $Sr^{++}_{1/2}$, $Ba^{++}_{1/2}$, oder $[NR_9R_{10}R_{11}R_{12}]^+$, worin R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C_1 - C_2 -Alkyl und/oder Halogen substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C_1 - C_2 -Alkyl und/oder Halogen substituiertes Benzyl sind.

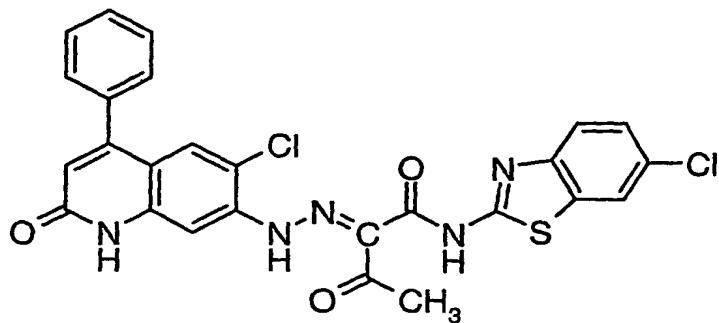
In einer weiteren ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Monoazochinolon-Pigmente der Formel (1) sind R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, Chlor, $COOR_5$ oder NR_4COR_3 und R_5 ist Wasserstoff oder C_1 - C_2 -Alkyl.

Ganz besonders bevorzugt sind Monoazochinolon-Pigmente der Formeln



(3)

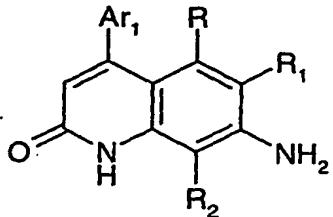
und



(4),

sowie die in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 4 aufgeführten Pigmente.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von Monoazochinolon-Pigmenten der Formel (1), in dem man eine Verbindung der Formel



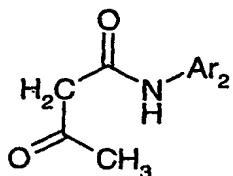
(50),

diazotiert und auf eine Verbindung der Formel

W-H

(51),

oder auf eine Verbindung der Formel



(51a)

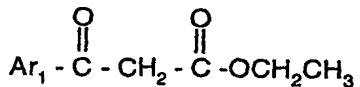
kuppelt, worin für W, Ar₁, Ar₂, R, R₁ und R₂ die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Die Diazotierung der Verbindung der Formel (50) erfolgt z.B. mit einem Nitrit, z.B. mit einem Alkalimetallnitrit wie Natriumnitrit, in einem mineralsauren Medium, z.B. in einem salzauren Medium, bei Temperaturen von beispielsweise -5 bis 40°C und vorzugsweise bei -5 bis 10°C.

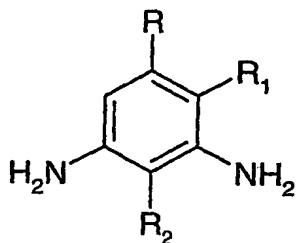
Die Kupplung auf die Kupplungskomponente, die Verbindung der Formel (51) oder (51a) erfolgt in an sich bekannter Weise, bei sauren, neutralen bis schwach alkalischen pH-Werten, z.B. einem pH-Wert von 1 bis 10, und Temperaturen von beispielsweise -5 bis 40°C, vorzugsweise 0 bis 30°C.

Zweckmässigerweise wird das erfindungsgemäss Verfahren in der Weise durchgeführt, dass man eine frisch hergestellte Lösung oder Suspension der diazotierten Verbindung der Formel (50) langsam zu einer schwach sauren bis neutralen Lösung oder Suspension der Acetoacetanilid-Kupplungskomponente der Formel (51a) gibt, wobei man den pH durch Zufügung einer wässrigen Alkalihydroxidlösung, wie z.B. einer Natriumhydroxidlösung, im Neutralbereich, z.B. bei pH 4,5 bis 8, hält, anschliessend die erhaltene Pigment-Suspension bis zum Ende der Reaktion röhrt und das Produkt durch Abfiltrieren isoliert.

Die Verbindungen der Formel (50) sind neu und stellen einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar. Diese Verbindungen können beispielsweise gemäss dem in der JP-A-2001-287466 oder im Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 13, Nr. 3, July 1968 beschriebenen Verfahren erhalten werden, indem man z. B. eine Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel



in Xylol bei einer Temperatur von 130-140°C umgesetzt, wobei Ar_1 , R , R_1 und R_2 die unter der Formel (1b) angegebene Bedeutungen haben.

Die Verbindungen der Formel (51) und (51a) sind bekannt und können nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden.

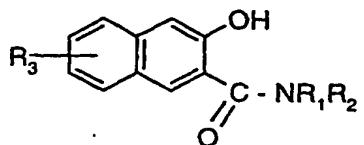
Die Kupplungskomponenten der Formel (51) sind im allgemeinen aromatische oder heteroaromatische Verbindungen mit nukleophilen Zentren am aromatischen Kern, insbesondere Naphthole oder enolisierbare Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen, wie sie z.B. in Colour Index, 3. Auflage, Band 4, oder in The Society of Dyers and Colorist, 1971, Seiten 4355-4364 und 37500-37625 beschrieben sind.

Bevorzugte Kupplungskomponenten sind:

- methylenaktive Verbindungen der Formel



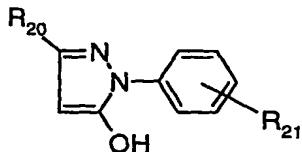
- 2-Hydroxynaphthalin und dessen 3-Carbonsäurederivate, wie beispielsweise 2'-Hydroxy-3'-naphthylaniline der Formel



, worin R₁, R₂ und R₃ die vorderhand angegebene Bedeutung

haben,

- Pyrazolonderivate, insbesondere solche der Formel



, worin R₂₀ C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, oder COOR₁ ist, wobei

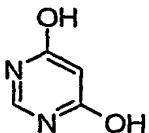
R₁ die vorstehend unter Formel (1) angegebene Bedeutung hat und R₂₁ Wasserstoff, Halogen, Sulfo oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl ist,

- Cyanessigsäurederivate der Formel



und

- Pyridone der Formel



Die erfindungsgemässen Monoazochinolon-Pigmente der Formel (1) eignen sich als Farbmittel zum Einfärben von hochmolekularem Material.

Das hochmolekulare Material kann organisch oder anorganisch sein, und Kunststoffe und/oder Naturstoffe bedeuten. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze oder trockene Öle, Kautschuk oder Casein oder um abgewandelte Naturstoffe wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viscose, um Celluloseether oder -ester wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, -propionat, oder -butyrat, Celluloseactobutyrat sowie Nitrocellulose, handeln, insbesondere aber um vollsynthetische organische Polymere (Duro- und Thermoplaste), wie sie durch Polymerisation, zum Beispiel durch Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden können. Zur Klasse der Polymeren gehören beispielsweise Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, ferner substituierte Polyolefine wie Polymerisate von Monomeren wie Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Fluorpolymerisate wie zum Polyfluorethylen, Polytrifluorchlorethylen oder Tetrafluorethylen/-

Hexafluoropropylen-Mischpolymerisat sowie Copolymerisate der erwähnten Monomeren, insbesondere ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol) oder EVA (Ethylen/Vinylacetat). Aus der Reihe der Polyadditions- und Polykondensationsharze kann man beispielsweise Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und Kondensationsprodukte von Formaldehyd und Harnstoff oder Thioharnstoff, des weiteren Melamin, die sogenannten Aminoplaste, ferner die als Lackharze verwendeten Polyester, entweder gesättigte wie Alkydharze, als auch ungesättigte wie Maleinharze, ferner lineare Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polycarbonate, Polyphenylenoxide oder Silikone, Silikonharze verwenden.

Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen, als plastische Massen oder Schmelzen, die gegebenenfalls zu Fasern versponnen werden können, vorliegen.

Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke, Anstrichstoffe oder Druckfarben vorliegen, wie Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze, Harnstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze.

Die Pigmentierung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den erfindungsgemäßen Monoazochinolon-Pigmenten erfolgt beispielsweise derart, dass man ein solches Pigment gegebenenfalls in Form von Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das pigmentierte Material wird in der Regel hierauf nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Gießen oder durch Spritzguss in die gewünschte endgültige Form gebracht. Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzuverleiben. Als solche können z.B. Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können im erfindungsgemäßen Verfahren vor oder nach der Einverleibung des Pigmentfarbstoffes in die Polymeren eingearbeitet werden. Es ist ferner möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne, den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den Monoazochinolon-Pigmenten der Formel (1) noch Füllstoffe bzw. andere farbgebende Bestandteile wie Weiss-, Bunt- oder Schwarzpigmente sowie Effektpigmente in der jeweils gewünschten Menge zuzufügen.

Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden im allgemeinen die hochmolekularen organischen Materialien und die Monoazochinolon-Pigmente der Formel (1) gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffen wie Füllmitteln, anderen Pigmenten, wie z.B. TiO_2 , Siccativen oder Weichmachern, in einem organischen und/oder wässrigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

Bezogen auf das zu pigmentierende hochmolekulare Material kann man die erfindungsgemässen Monoazochinolon-Pigmente in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% einsetzen.

Somit stellt die Verwendung der erfindungsgemässen Monoazochinolon-Pigmente der Formel (1) zum Einfärben von hochmolekularem Material, insbesondere organischem hochmolekularen Material, einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar, was die Verwendung als Farbmittel für Kunststoffe in jeglicher Form, wie z.B. als Fasern, Lacke oder Druckfarben einschliesst.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemässen Monoazochinolon-Pigmente der Formel (1) zum Massefärben von Polyvinylchlorid und insbesondere Polyolefinen, wie Polyethylen und Polypropylen, sowie von wässrigen und/oder lösungsmittelhaltigen Lacken, z.B. Automobillacken, auch von Pulverlacken, Druckfarben und Anstrichstoffen.

Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Fasern, Lacken oder Drucken zeichnen sich durch eine hohe Farbtonreinheit, hohe Farbstärke, gute Überlackier- und Migrationsbeständigkeit, und insbesondere gute Hitze-, Licht- und Wetterechtheiten, beispielsweise in Vollton- oder Weissverschnittapplikationen, aus.

Die erfindungsgemässen Monoazochinolon-Pigmente der Formel (1) zeichnen sich ferner durch eine gute Dispergierbarkeit, gutes rheologischen Verhalten und einen hohen Glanz der damit erhaltenen Färbungen aus,

Die erfindungsgemässen Monoazochinolon-Pigmente der Formel (1) eignen sich ferner als Farbmittel für die Herstellung von Farbfiltern, insbesondere für sichtbares Licht im Bereich von 400 bis 700 nm, für Flüssigkristallbildschirme (Liquid Crystal Display, LCD) oder Charge Combined Device (CCD).

Die Herstellung von Farbfiltern durch sequentielles Aufbringen eines roten, blauen und grünen Pigments auf ein geeignetes Substrat, wie z.B. amorphes Silizium, ist in der GB-A 2,182,165 beschrieben. Die Farbfilter lassen sich beispielsweise unter Verwendung von Tinten, insbesondere Drucktinten, welche die erfindungsgemässen Monoazochinolon-Pigmente enthalten, beschichten, oder beispielsweise durch Vermischung der erfindungsgemässen Monoazochinolon-Pigmente mit chemisch, thermisch oder photolytisch strukturierbarem hochmolekularem Material herstellen. Die weitere Herstellung kann man beispielsweise analog zu EP-A 654 711 durch Aufbringen auf ein Substrat, wie ein LCD, anschliessende Photostrukturierung und Entwickeln durchführen. Ein weiteres Dokument, welches die Herstellung von Farbfiltern beschreibt, ist die US-A-5,624,467.

Die mit den erfindungsgemässen Pigmenten hergestellten Farbfilter für Flüssigkristal-anzeigen (LCD) weisen im Vergleich zu bisherigen Farbfiltern ein verbessertes Transmissionsfenster zwischen 500 und 600 nm auf und zeichen sich daher durch eine hohe Transmission der grünen Farbpunkte aus. Die mit den erfindungsgemässen Pigmenten hergestellten Farbfilter besitzen, im Vergleich zu den bisherigen Farbfiltern, eine erhöhte Absorption bei 400 nm, was in vorteilhafter Weise ein gelbstichigeres Grün ergibt.

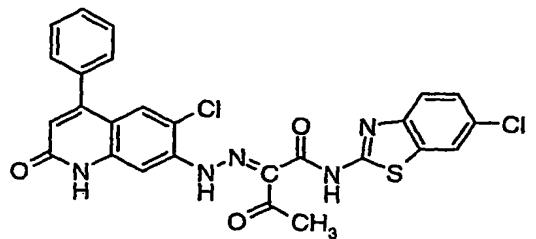
Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Darin sind, sofern nicht anders angegeben, die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

Beispiel 1: In eine Suspension aus 100 ml Eisessig, 20 ml Wasser und 8,12 g 7-Amino-6-chlor-4-phenylchinolin-2-on (30 mmol) werden unter Rühren bei 5°C 20 ml einer 37%-igen wässrigen Salzsäure zugetropft. Die grünlich-weiße Suspension wird anschliessend bei dieser Temperatur tropfenweise mit 7,5 ml (30 mmol) einer wässrigen 4 N Natriumnitritlösung versetzt und 90 Minuten gerührt, wobei die Suspension langsam in eine grüngelbe Lö-

sung übergeht. Die kalte Lösung wird über ein Glasfaserfilter klärfiltriert und das Filtrat in einen auf 5° C temperierten, kühlbaren Tropftrichter überführt.

Parallel dazu werden 8,87 g (33 mmol) 2-Acetoacetylarnino-6-chlorobenzthiazol in 250 ml Ethylalkohol und 125 ml Wasser suspendiert und unter Zugabe von 4,5 ml (45 mmol) einer 30%-igen wässrigen NaOH gelöst. Die farblose Lösung wird klarfiltriert und die auf diese Weise hergestellte Kupplungskomponente anschliessend durch Zugabe von 45 ml einer 25%-igen wässrigen Essigsäure unter starkem Rühren gefällt wobei die weisse Suspension auf den pH-Wert von 5,1 eingestellt wird.

Die auf 5° C temperierte Lösung des Diazoniumsalzes wird dann unter kräftigem Rühren innerhalb von 3 Stunden in die auf 0-5°C temperierte, frisch gefällte und auf pH 5 gepufferte Kupplungskomponente-Suspension zugetropft, wobei der pH-Wert mittels gleichzeitiger kontinuierlicher Zugabe von 130,5 ml einer 30%-igen wässrigen NaOH-Lösung gehalten wird. Die grünelige Pigmentsuspension wird zunächst 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschliessend 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene gelbe Pigment wird heiss filtriert und mit viel Wasser neutral und salzfrei gewaschen. Anschliessend wird das Pigment 20 Stunden bei 110°C im Laborvakuum getrocknet. Man erhält 16,1 g (29,2 mmol, Ausbeute 97%) des Pigmentes der Formel



(4),

welches grünstichig gelbe Färbungen in hochmolekularem organischen Material mit einer sehr guten Wettgerechtheit ergibt.

Beispiel 2: In eine Suspension aus 100 ml Eisessig, 100 ml Wasser und 21,65 g 7-Amino-6-chlor-4-phenylchinolin-2-on (80 mmol) werden unter Rühren bei 5°C 70 ml (0,8 mol) einer 37%-igen wässrigen Salzsäure zugetropft. Die grünlich-weisse Suspension wird anschliessend bei dieser Temperatur tropfenweise mit 20 ml (80 mmol) einer wässrigen 4 N Natriumnitritlösung versetzt und 90 Minuten gerührt, wobei die Suspension langsam in eine grün-

gelbe Lösung übergeht. Die kalte Lösung wird über ein Glasfaserfilter klärfiltriert und das Filtrat in einen auf 5° C temperierten, kühlbaren Tropftrichter überführt.

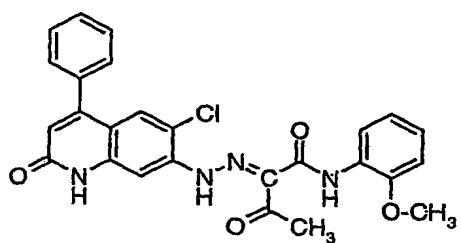
Parallel dazu werden 18,24 g (88 mmol) Acetoacet-2-anisidid in 600 125 ml Wasser suspendiert und unter Zugabe von 10 ml (100 mmol) einer 30%-igen wässrigen NaOH gelöst. Die farblose Lösung wird klarfiltriert und das Anisidid anschliessend durch Zugabe von 50 ml einer 30%-igen wässrigen Essigsäure unter starkem Rühren gefällt wobei die weisse Suspension auf den pH-Wert von 4,7 eingestellt wird.

Die auf 5° C temperierte Lösung des Diazoniumsalzes wird dann unter kräftigem Rühren innerhalb von 2,5 Stunden in die auf 0-5°C temperierte, frisch gefällte und auf pH 4,5 gepufferte Anisidid-Suspension zugetropft, wobei der pH-Wert mittels gleichzeitiger kontinuierlicher Zugabe von 197,5 ml einer 30%-igen wässrigen NaOH-Lösung gehalten wird.

Die grüngelbe Pigmentsuspension wird zunächst 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschliessend 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene gelbe Pigment wird heiss filtriert und mit viel Wasser neutral und salzfrei gewaschen.

Anschliessend wird das Pigment 20 Stunden bei 110°C im Laborvakuum getrocknet.

Man erhält 32,8 g (67,1 mmol, Ausbeute 84%) des Pigmentes der Formel



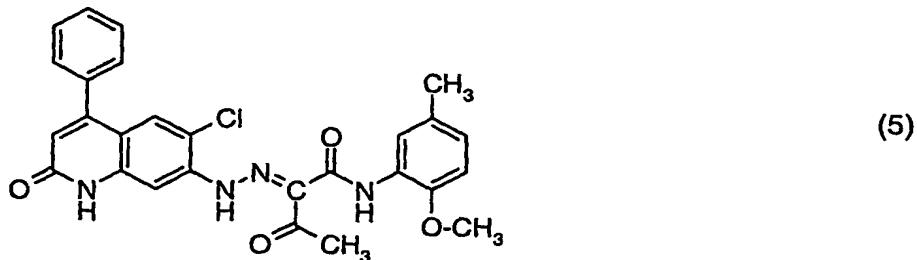
(3)

welches grünstichig gelbe Färbungen in hochmolekularem organischen Material mit einer sehr guten Wettgerechtigkeit ergibt.

Beispiel 3: Eine Suspension aus 0,89 g (4 mmol) 2-Methoxy-5-methylacetanilid und 1,08 g 7-Amino-6-chlor-4-phenylchinolin-2-on (4 mmol) in 30 ml Essigsäure und 34 ml Diglyme wird für 60 Minuten auf 80°C erwärmt und anschliessend auf 40°C abgekühlt. Die entstandene klare, rötliche Lösung wird innerhalb von 80 Minuten tropfenweise mit 2,76 ml (4 mmol) einer 15%-igen Lösung von tert.-Butylnitril in Essigsäure versetzt, wobei das Pigment als gelb orangener Feststoff ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird dann für 6 Stunden auf 80°C erwärmt und nachfolgend 16 Stunden bei 50°C gehalten.

Das gelbe Rohpigment wird noch warm filtriert und mit viel Wasser nachgewaschen. Anschliessend wird das Pigment 20 Stunden bei 110°C im Vakuum getrocknet.

Man erhält 1,75 g (3,5 mmol, Ausbeute 88%) des Pigmentes der Formel



welches gelbe Färbungen in hochmolekularem organischen Material mit einer sehr guten Wetterechtheit ergibt.

Beispiele 4 bis 129: Analog zu der in den Beispielen 1 bis 3 beschriebenen Vorgehensweise lassen sich Pigmente mit den in der Tabelle 1 angegebenen Kupplungskomponenten erhalten:

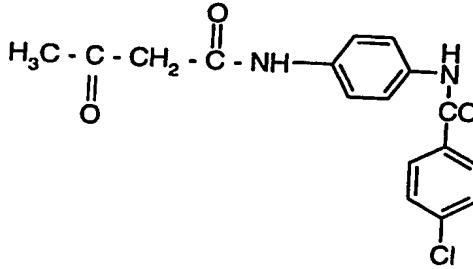
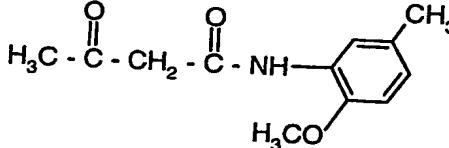
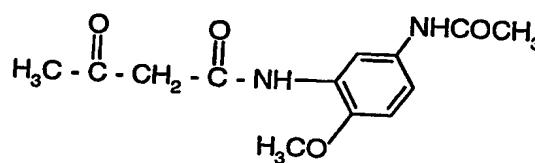
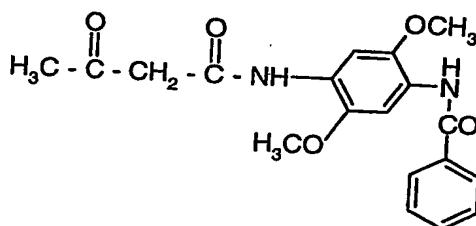
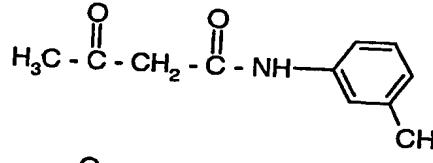
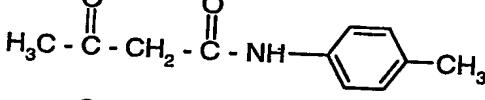
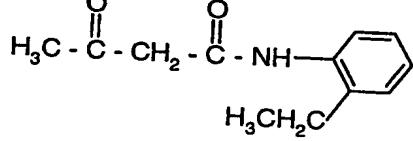
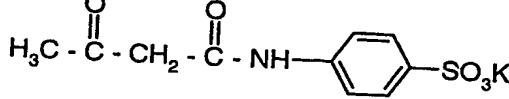
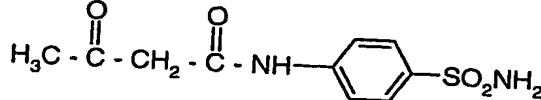
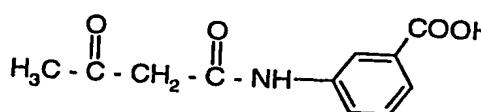
Die Pigmente ergeben Färbungen in hochmolekularem organischem Material in dem jeweils angegebenen Farbton mit einer sehr guten Wetterechtheit.

Tabelle 1



Beispiel	Kupplungskomponente	Nuance
4	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	stark grünstichig gelb
5	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 - \text{COOH}$	grünstichig gelb

6	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 - \text{NHCOCH}_3$	gelb
7	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 - \text{CH}_3$	grünstichig gelb
8	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 - \text{COOCH}_3$	stark grünstichig gelb
9	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 - \text{COOC}$	stark grünstichig gelb
10	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 - \text{CONH}_2$	stark grünstichig gelb
11	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 - \text{CONH}_2$	stark grünstichig gelb
12	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$	grünstichig gelb
13	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCOCH}_3$	grünstichig gelb
14	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 - \text{COOH}$	stark grünstichig gelb
15	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 - \text{COOCH}_3$	grünstichig gelb

16		gelb
17		gelb
18		gelb
19		rotstichig gelb
20		rotstichig gelb
21		gelb
22		rotstichig gelb
23		rotstichig gelb
24		grünstichig gelb
25		gelb

26		
27		rotstichig gelb
28		rotstichig gelb
29		rotstichig gelb
30		rotstichig gelb
31		grünstichig gelb
32		rotstichig gelb
33		grünstichig gelb
34		grünstichig gelb
35		grünstichig gelb

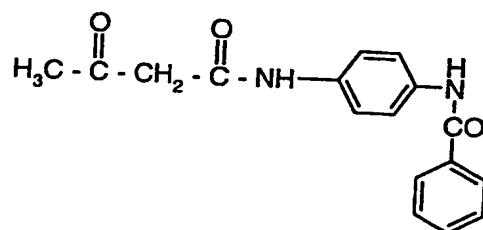
36		gelb
37		grünstichig gelb
38		gelb
39		gelb
40		gelb
41		rotstichig gelb
42		rotstichig gelb
43		rotstichig gelb

44		gelb
45		rotstichig gelb
46		rotstichig gelb
47		rotstichig gelb
48		rotstichig gelb
49		gelb
50		rotstichig gelb
51		gelb
52		rotstichig gelb

53		rotstichig gelb
54		rotstichig gelb
55		rotstichig gelb
56		gelb
57		gelb
58		rotstichig gelb
59		gelb
60		gelb
61		gelb
62		rotstichig gelb

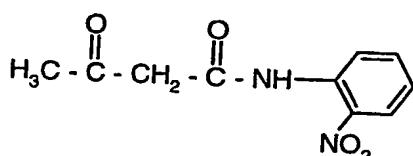
63		gelb
64		rotstichig gelb
65		rotstichig gelb
66		gelb
67		gelb
68		rotstichig gelb
69		gelb
70		rotstichig gelb
71		rotstichig gelb
72		rotstichig gelb
73		rotstichig gelb

74



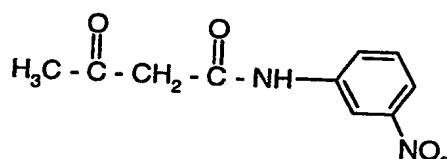
rotstichig gelb

75



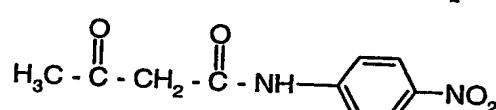
rotstichig gelb

76



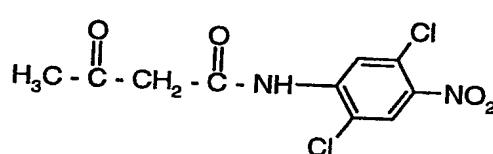
gelb

77



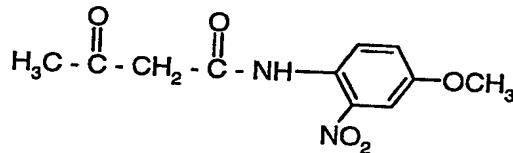
gelb

78



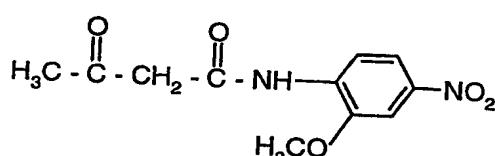
rotstichig gelb

79



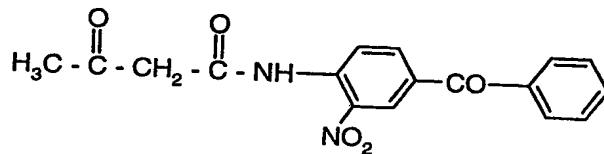
rotstichig gelb

80



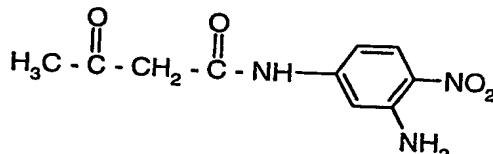
gelb

81



gelb

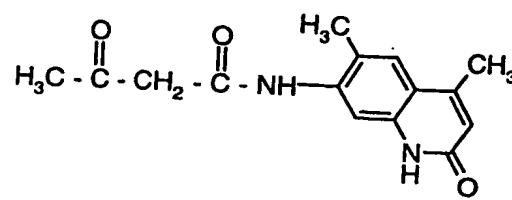
82



rotstichig gelb

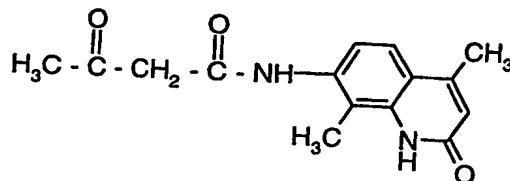
83		
84		
85		
86		gelb
87		grünstichig gelb
88		gelb
89		gelb
90		gelb

91



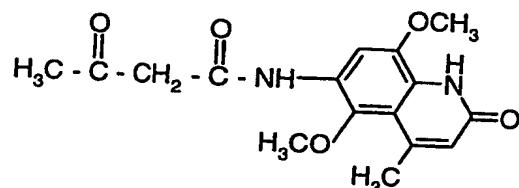
gelb

92



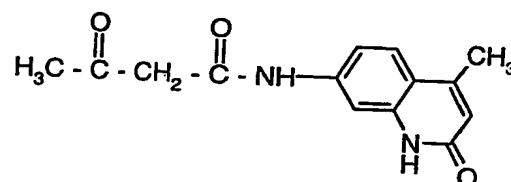
rotstichig gelb

93

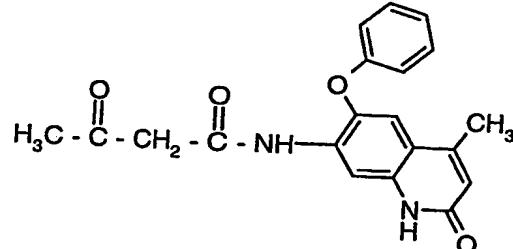


rotstichig gelb

94

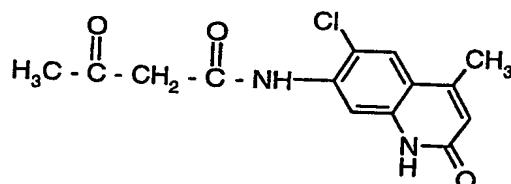


95



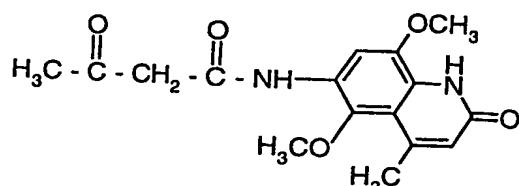
gelb

96

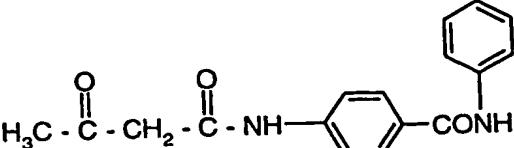
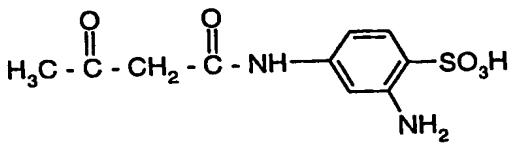
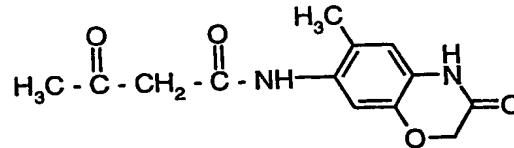
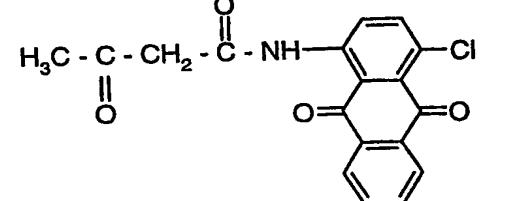
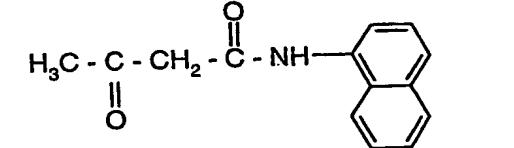
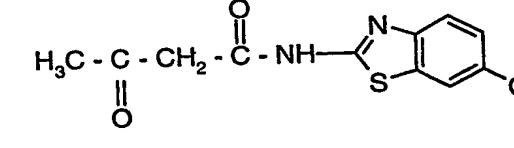
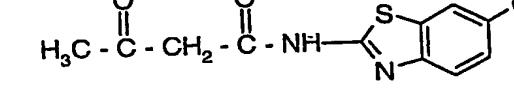
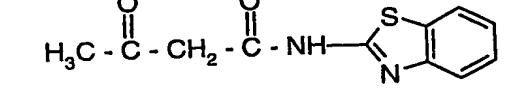
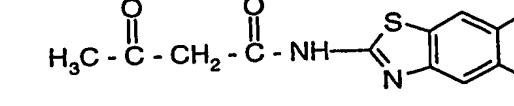
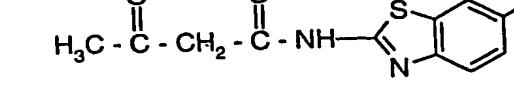


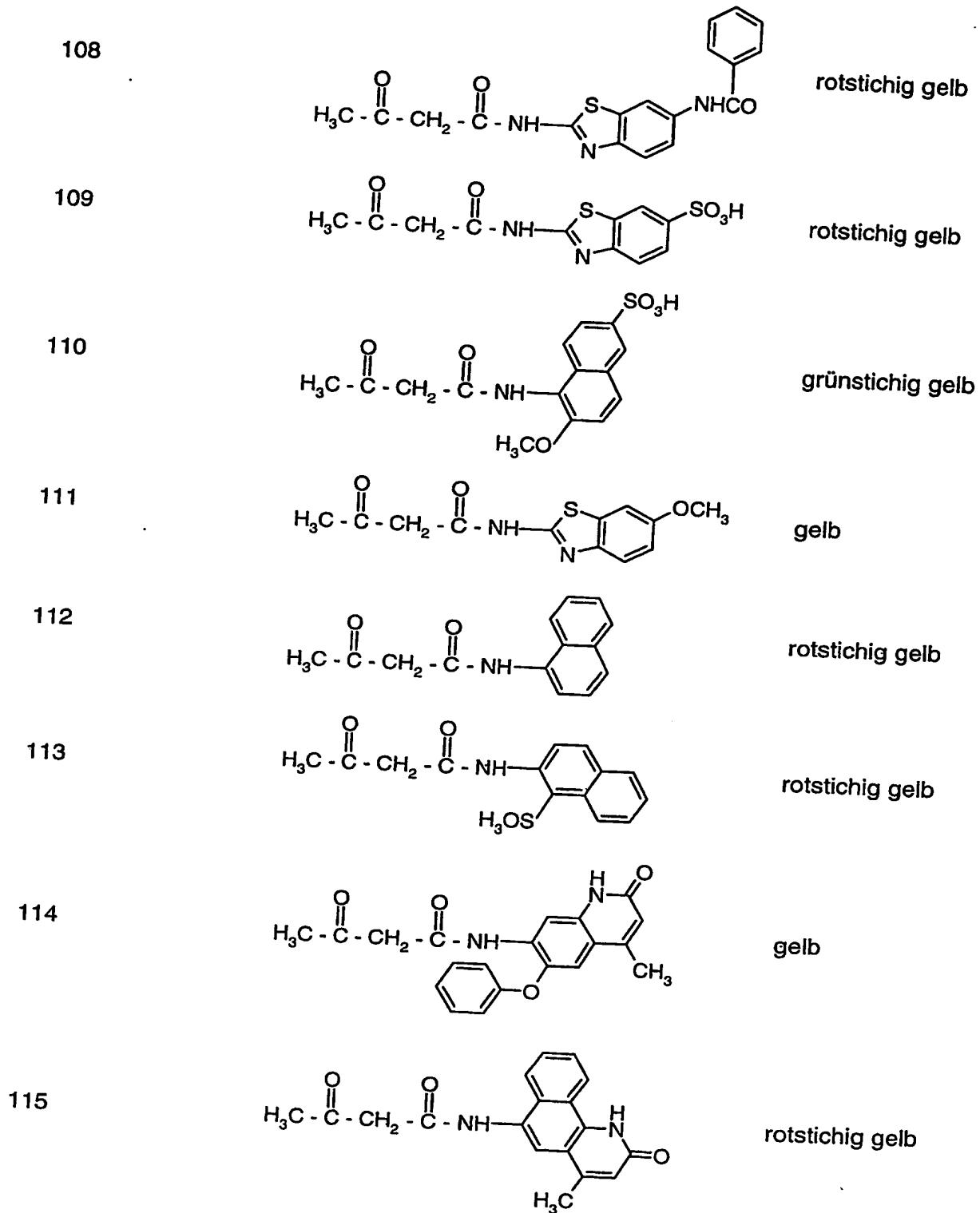
gelb

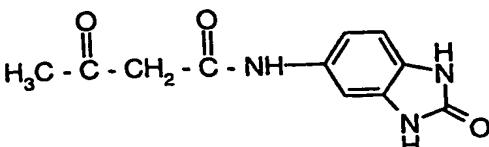
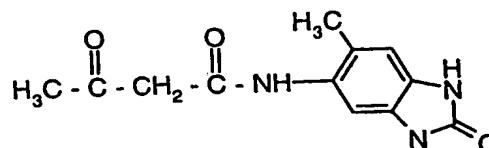
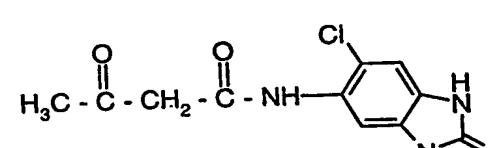
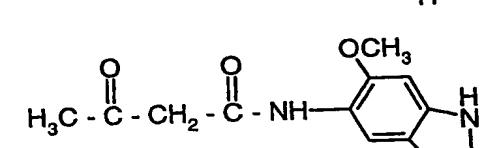
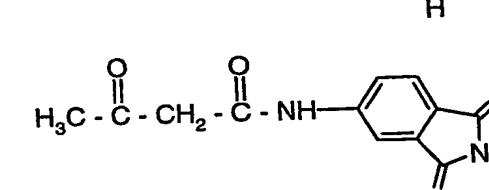
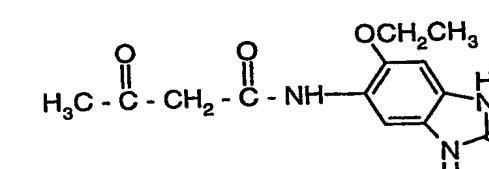
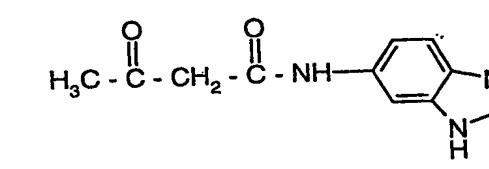
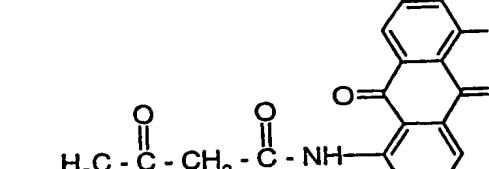
97



rotstichig gelb

98		rotstichig gelb
99		rotstichig gelb
100		
101		grünstichig gelb
102		gelb
103		grünstichig gelb
104		grünstichig gelb
105		grünstichig gelb
106		gelb
107		rotstichig gelb



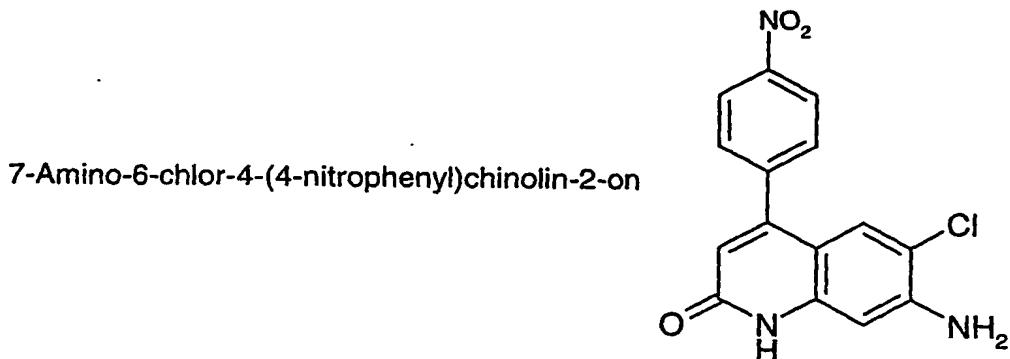
116		rotstichig gelb
117		rotstichig gelb
118		rotstichig gelb
119		rotstichig gelb
120		gelb
121		rotstichig gelb
122		rotstichig gelb
123		gelb

124		grünstichig gelb
125		grünstichig gelb
126		rotstichig gelb
127		rotstichig gelb
128		rotstichig gelb
129		rotstichig gelb

Beispiele 130 und 131: Analog zu der in den Beispielen 1 bis 3 beschriebenen Vorgehensweise lassen sich Pigmente mit den in der Tabelle 2 angegebenen Kupplungskomponenten erhalten:

Die Pigmente ergeben Färbungen in hochmolekularem organischem Material in dem jeweils angegebenen Farbton mit einer sehr guten Wetterechtheit.

Tabelle 2



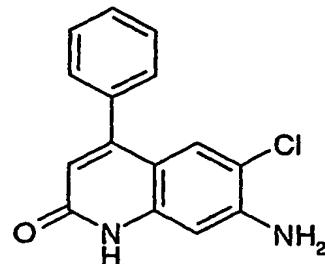
Beispiel	Kupplungskomponente	Nuance
130	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2\text{COOCH}_3$	stark grünstichig gelb
131	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2\text{COOH}$	stark grünstichig gelb

Beispiele 132 bis 141: Analog zu der in den Beispielen 1 bis 3 beschriebenen Vorgehensweise lassen sich Pigmente mit den in der Tabelle 3 angegebenen Kupplungskomponenten erhalten:

Die Pigmente ergeben Färbungen in hochmolekularem organischem Material in dem jeweils angegebenen Farbton mit einer sehr guten Wetterechtheit.

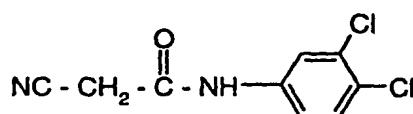
Tabelle 3

7-Amino-6-chlor-4-phenylchinolin-2-on

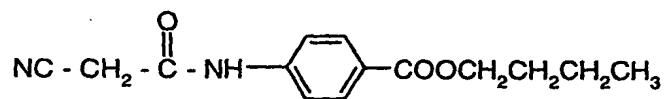


Beispiel	Kupplungskomponente	Nuance
132	$\text{NC} - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$	
133	$\text{NC} - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl}$	rotstichig gelb
134	$\text{NC} - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl}$	rotstichig gelb
135	$\text{NC} - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$	
136	$\text{NC} - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$	rotstichig gelb
137	$\text{NC} - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$	rotstichig gelb
138	$\text{NC} - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CONH}_2$	rotstichig gelb
139	$\text{NC} - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOCH}_3$	gelb

140



141

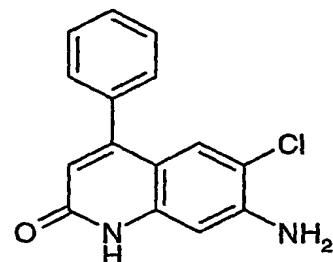


Beispiele 142 bis 165: Analog zu den in den Beispielen 1 bis 3 beschriebenen Vorgehensweise lassen sich Pigmente mit den in der Tabelle 4 angegebenen Kupplungskomponenten erhalten:

Die Pigmente ergeben Färbungen in hochmolekularem organischem Material in dem jeweils angegebenen Farbton mit einer sehr guten Wetterechtheit.

Tabelle 4

7-Amino-6-chlor-4-phenylchinolin-2-on

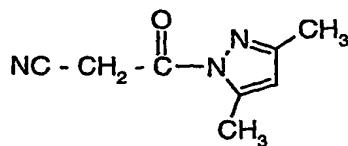


Beispiel

Kupplungskomponente

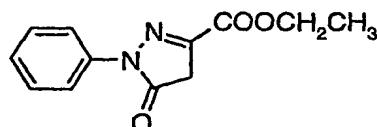
Nuance

142

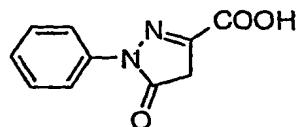


violet

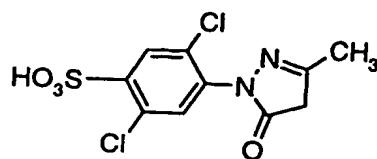
143



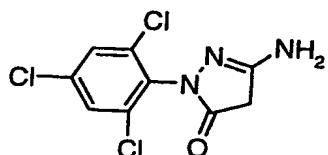
144



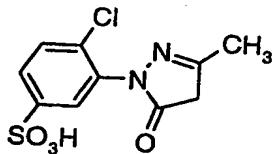
145



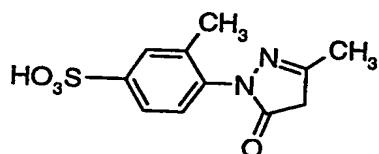
146



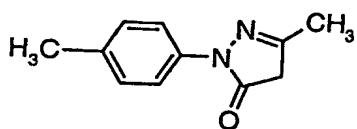
147



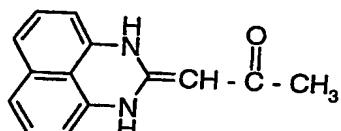
148



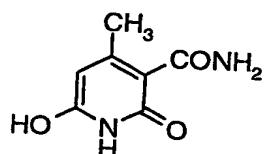
149



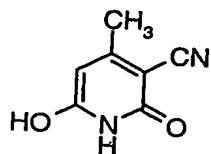
150



151

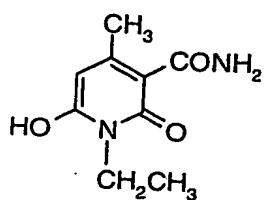


152

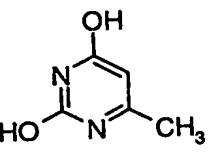
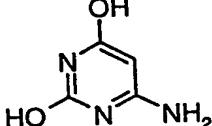
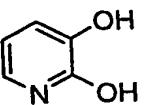
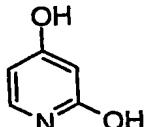
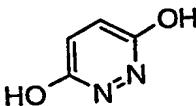
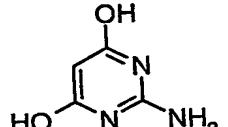
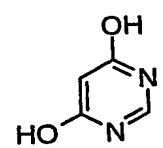
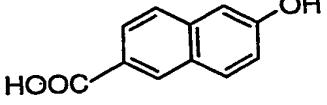
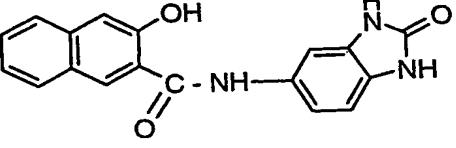
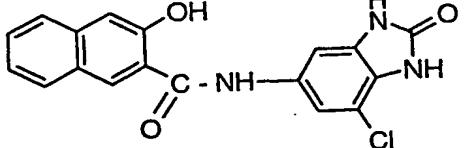


rotstichig gelb

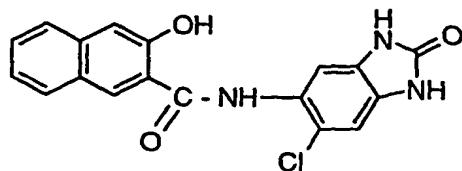
153



rotstichig gelb

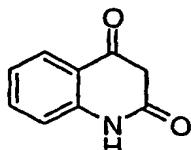
154		
155		
156		
157		
158		
159		
160		
161		rot
162		bordeaux
163		bordeaux

164



Bordeaux

165

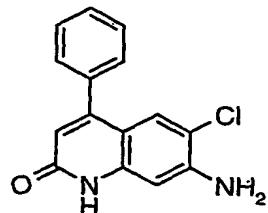


rotstichig gelb

Beispiel 166:

Eine Lösung von 173,0 g (0,9 mol) Ethylbenzoylacetat in 3,2 l Xylool wird mit 15,0 ml Pyridin versetzt und auf 130-135°C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden zu dieser Lösung portionsweise 107,0 g (0,75 mol) 4-Chlor-1,3-phenylenediamin zugegeben und das dabei freigesetzte Ethynol kontinuierlich abdestilliert. Nach 5 Stunden lässt man die rotbraune Lösung auf 25°C abkühlen und versetzt es mit 14,3 g (75 mol) p-Toluolsulfonsäure.

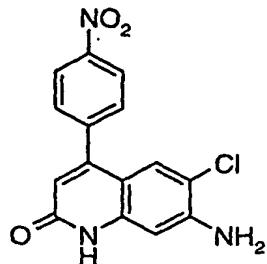
Anschliessend wird die entstandene grüne Suspension während 6 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei das Reaktionswasser abdestilliert wird. Die nun gelbe Suspension lässt man auf Raumtemperatur abkühlen. Nach der anschliessenden Filtration wird der Niederschlag in drei Portionen mit insgesamt 500 ml Ethanol gewaschen, und das Rohprodukt 20 Stunden bei 80°C im Laborvakuum getrocknet. Man erhält 179 g (0,66 mol, Ausbeute 88% d.Th.) eines beige-braunen Pulvers der Formel



(53),

das nach Rekristallisation aus Essigsäure in Form von weissen Kristallen mit Schmelzpunkt von 327°C vorliegt.

Beispiel 167: Analog zu der in Beispiel 166 beschriebenen Vorgehensweise lässt sich die Verbindung der Formel



(54),

erhalten, die nach Rekristallisation aus Essigsäure in Form von gelben Kristallen mit Schmelzpunkt von 370°C unter Zersetzung vorliegt.

Applikationsbeispiel 1: Anwendung zum Massefarben von Kunststoffen

0,6 g des Pigmentes der Formel (3) werden in 67 g Polyvinylchlorid, 33 g Dioctylphthalat, 2 g Dibutylzinndilaurat und 2 g Titandioxyd vermischt und auf einem Walzenstuhl während 15 Minuten bei 160°C zu einer dünnen Folie verarbeitet. Die so erzeugte gelbe PVC-Folie ist farbstark und lichtbeständig.

Applikationsbeispiel 2: Anwendung in einem Alkydmelamineinbrennlack

Eine Mischung von 460 g Steatitkugeln von 8 mm Durchmesser, ein Alkydlack bestehend aus 58,7 g Alkydharz [®]Alkydal F 310 (Bayer AG), 60%ig in Xylol, 58,7 g Alkydharz [®]Alkydal F 32 (Bayer AG), 60%ig in Xylol, 2,0 g [®]Silikonöl A (Bayer AG), 1%ig in Xylol, 4,0 g n-Butanol, 4,0 g Dowanol, 15 g Xylol, 5,6 g Dispergiermittel [®]Disperbyk D-160 (BYK-Chemie) und ferner 28,0 g des Pigmentes der Formel (3) werden in einer Glasflasche mit "Twist-off"-Verschluss während 72 Stunden auf dem Rollgestell dispergiert. Nach Zugabe von 24,0 g der Melaminkomponente [®]Cymel 327 (Cyanamid) 90%ig in Xylol wird eine Stunde auf dem Rollgestell weiter dispergiert. Anschliessend werden die Steatitkugeln abgetrennt. Die so erhaltenen Farblackanreibung wird auf [®]Milar-transparenzfolien appliziert und anschliessend während 30 Minuten bei 130°C eingebrannt (Lackschichtdicke 50 µm). Man erhält eine Ausfärbung mit ausgezeichneten koloristischen und rheologischen Eigenschaften.

Applikationsbeispiel 3: Herstellung einer Tief-/Flexodruckfarbe

15 g des Pigmentes der Formel (3),

20 g Klarlack bestehend aus

20 g Nitrocellulose A Typ

4 g Diocetylphthalat

56 g Ethanol und

20 g Ethylacetat

und

25 g Ethanol

werden mittels Hochgeschwindigkeitsrührer (Dissolver bei 15 m/s) 30 Minuten dispergiert.

Anschliessend wird der Ansatz mit 40 g des oben bereits beschriebenen Klarlacks ergänzt und weitere 5 Minuten mit dem Dissolver dispergiert. Dieser Mahlansatz wird mittels einer Pumpe mit Grobfiltrierung in eine Perlühle eingeleitet und darin feindispergiert. Mit dieser Druckfarbe erhält man sowohl im Tief-/Flexodruck, wie auch im Offsetdruck aussergewöhnliche Transparenz/Glanz-Eigenschaften.

Applikationsbeispiel 4: Herstellung eines Farbfilters für Flüssigkristallanzeigen (LCD)

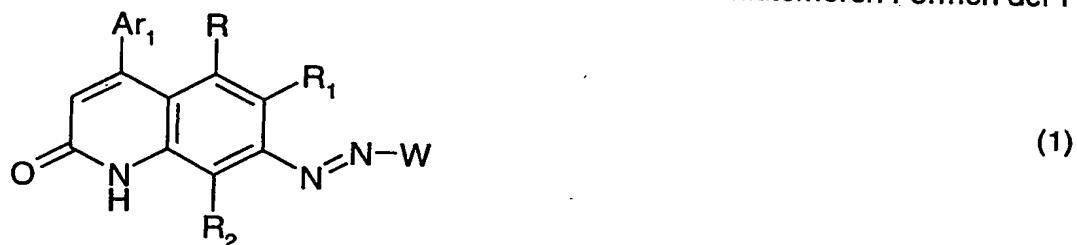
In einem 100 ml Glasgefäß mit 83,3 g Zirkonkeramikkugeln, 2,8 g des Pigmentes der Formel (3) 0,28 g Solsperse® 5000, 4,10 g Disperbyk® 161 (Dispergator, 30%ige Lösung eines hochmolekularen Block-Copolymeren mit pigmentaffinen Gruppen in n-Butylacetat/1-Methoxy-2-propylacetat 1:6, BYK Chemie) und 14,62 g Propylenglykol-monomethylether-acetat (MPA, CAS Reg. № 108-65-6) werden mit einem Dispermat während 10 Minuten bei 1000 U/min und während 180 Minuten bei 3000 U/min bei 23°C gerührt. Nach der Zugabe von 4,01 g eines Acrylatpolymer-Bindemittels (35% Lösung in MPA) wird bei Raumtemperatur während 30 Minuten bei 3000 U/min gerührt. Nach dem Abtrennen der Kugeln wird die Dispersion mit dem gleichen Gewicht MPA verdünnt.

Auf einer Lackschleuderapparatur wird ein Glassubstrat (Corning Type 1737-F) mit dieser Dispersion beschichtet und während 30 s bei 1000 U/min abgeschleudert. Die Trocknung der Schicht wird während 2 Minuten bei 100°C und während 5 Minuten bei 200°C auf einer Heizplatte durchgeführt. Die erreichte Schichtstärke beträgt 0,4 µm.

Applikationsbeispiel 5: Eine Mischung von 1,0 g des Pigmentes der Formel (3), 1,0 g eines handelsüblichen Antioxidans (®Irganox1010, der Firma Ciba Specialty Chemicals AG) und 1 000 g Polyethylen-HD-Granulat (®Vestolen 60-16, der Firma Huels) wird während 15 Minuten in einer Glasflasche auf einer Rollbank vorgemischt. Danach wird die Mischung in zwei Passagen auf einem Einwellenextruder extrudiert und das so erhaltene Granulat auf der Spritzgussmaschine (Ferromatik Aarburg 200) 5 Minuten bei 200°C, 5 Minuten bei 240°C, 5 Minuten bei 260°C, 5 Minuten bei 280°C und 5 Minuten bei 300°C zu Platten gepresst. Die Platten weisen farbstarke gelbe Nuancen mit guten Beständigkeiten auf.

Patentansprüche

1. Monoazochinolon-Pigmente, welche in einer ihrer tautomeren Formen der Formel

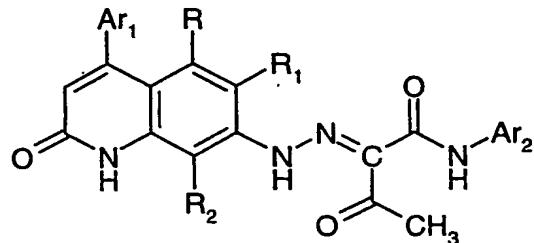


entsprechen, worin W unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₂₄-Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl oder ein Rest der Formel



ist, worin Ar unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₂₄-Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl ist, Ar₁ unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₂₄-Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl sind, R, R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Cyano, CF₃, Nitro, NR₃R₄, COOR₄, NR₄COR₃, COO⁻X⁺, COR₄, OR₄, SR₃, SO₂R₃, SO₂NR₃R₄, SO₃⁻X⁺, oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch R₅ substituiertes C₆-C₂₄-Aryl bedeuten, R₃ C₁-C₆-Alkyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Hydroxy, OR₇, Cyano, Nitro, SR₇, NR₆R₇, COOR₇, CONR₆R₇, NR₆COR₇, NR₆COOR₇, COO⁻X⁺, COR₄, OR₄, SO₂R₇, SO₂NR₆R₇, SO₃⁻X⁺ oder SO₃R₇ substituiertes C₆-C₁₂-Aryl, ist, R₄ Wasserstoff ist oder die Bedeutung von R₃ hat, R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro NR₇R₈ oder OR₇ ist, R₆ Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl, R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Benzyl steht, und X⁺ ein Kation H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺_{1/2}, Ca⁺⁺_{1/2}, Sr⁺⁺_{1/2}, Ba⁺⁺_{1/2}, Cu⁺, Cu⁺⁺_{1/2}, Zn⁺⁺_{1/2}, Mn⁺⁺_{1/2}, Al⁺⁺⁺_{1/3} oder [NR₉R₁₀R₁₁R₁₂]⁺ ist, worin R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Benzyl sind, und R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl stehen.

2. Monoazochinolon-Pigmente gemäss Anspruch 2, der Formel

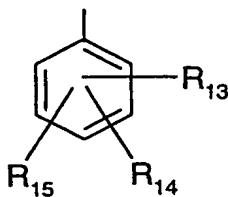


(1b),

worin

Ar₁ und Ar₂ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₂₄-Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl sind, R, R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Cyano, CF₃, Nitro, NR₃R₄, COOR₄, NR₄COR₃, COO⁻X⁺, COR₄, OR₄, SR₃, SO₂R₃, SO₂NR₃R₄, SO₃⁻X⁺, oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch R₅ substituiertes C₆-C₂₄-Aryl bedeuten, R₃ C₁-C₆-Alkyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Hydroxy, OR₇, Cyano, Nitro, SR₇, NR₆R₇, COOR₇, CONR₆R₇, NR₆COR₇, NR₆COOR₇, COO⁻X⁺, COR₄, OR₄, SO₂R₇, SO₂NR₆R₇, SO₃⁻X⁺ oder SO₃R₇ substituiertes C₆-C₁₂-Aryl, ist, R₄ Wasserstoff ist oder die Bedeutung von R₃ hat, R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro NR₇R₈ oder OR₇ ist, R₆ Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl, R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Benzyl steht, und X⁺ ein Kation H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺_{1/2}, Ca⁺⁺_{1/2}, Sr⁺⁺_{1/2}, Ba⁺⁺_{1/2}, Cu⁺, Cu⁺⁺_{1/2}, Zn⁺⁺_{1/2}, Mn⁺⁺_{1/2}, Al⁺⁺⁺_{1/3} oder [NR₉R₁₀R₁₁R₁₂]⁺ ist, worin R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Benzyl sind, und R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl stehen.

3. Monoazochinolon-Pigmente gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ar₁ ein Rest der Formel

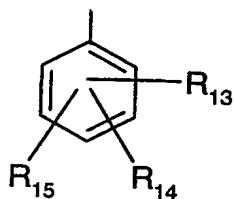


(2),

ist, worin

R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen, Cyano, CF_3 , Nitro, NR_3R_4 , $COOR_4$, NR_4COR_3 , COO^-X^+ , COR_4 , OR_4 , SR_3 , SO_2R_3 , $SO_2NR_3R_4$, SO_3R_4 , $SO_3^-X^+$, oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch R_5 substituiertes C_6 - C_{12} -Aryl bedeuten.

4. Monoazochinolon-Pigmente gemäss einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass Ar_2 ein Rest der Formel



(2),

ist, worin

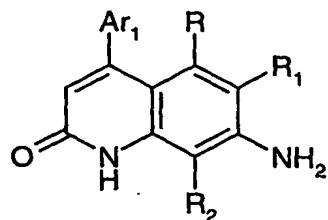
R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen, Cyano, CF_3 , Nitro, NR_3R_4 , $COOR_4$, NR_4COR_3 , COO^-X^+ , COR_4 , OR_4 , SR_3 , SO_2R_3 , $SO_2NR_3R_4$, SO_3R_4 , $SO_3^-X^+$, oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch R_5 substituiertes C_6 - C_{12} -Aryl bedeuten.

5. Monoazochinolon-Pigmente gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Chlor, $COOR_5$, NR_4COR_3 , COO^-X^+ , oder $SO_3^-X^+$, R_5 ist Wasserstoff oder C_1 - C_3 -Alkyl, und X^+ ist ein Kation Na^+ , $Mg^{++}_{1/2}$, $Ca^{++}_{1/2}$, $Sr^{++}_{1/2}$, $Ba^{++}_{1/2}$, oder $[NR_9R_{10}R_{11}R_{12}]^+$, worin R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C_1 - C_3 -Alkyl, Halogen, Nitro, OR_7 , $N(R_7)_2$ substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C_1 - C_3 -Alkyl, Halogen, Nitro, OR_7 , $N(R_7)_2$ substituiertes Benzyl sind.

6. Monoazochinolon-Pigmente gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy, Chlor, $COOR_5$, NR_4COR_3 , COO^-X^+ , oder $SO_3^-X^+$, R_5 ist Wasserstoff oder C_1 - C_2 -Alkyl, und X^+ ist ein Kation Na^+ , $Mg^{++}_{1/2}$, $Ca^{++}_{1/2}$, $Sr^{++}_{1/2}$, $Ba^{++}_{1/2}$, oder $[NR_9R_{10}R_{11}R_{12}]^+$, worin R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C_1 - C_2 -Alkyl und/oder Halogen substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C_1 - C_2 -Alkyl und/oder Halogen substituiertes Benzyl sind.

7. Monoazochinolon-Pigmente gemäss einem Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy, Chlor, COOR₅ oder NR₄COR₃ und R₅ ist Wasserstoff oder C₁-C₂-Alkyl.

8. Verfahren zur Herstellung von Monoazochinolon-Pigmenten der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das man eine Verbindung der Formel

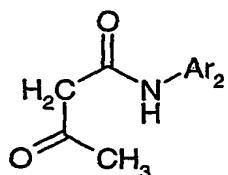


(50),

diazotiert und auf eine Verbindung der Formel

W-H (51),

oder auf eine Verbindung der Formel



(51a)

kuppelt, wobei Ar₁, W, R, R₁ und R₂ die in Anspruch 1 unter der Formel (1) und Ar₂ die in Anspruch 1 unter der Formel (1a) angegebenen Bedeutungen haben.

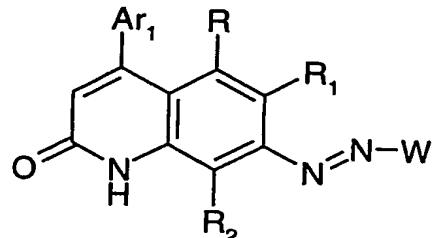
9. Verwendung von Monoazochinolon-Pigmenten gemäss Anspruch 1 zum Einfärben von hochmolekularem Material.

10. Verwendung von Monoazochinolon-Pigmenten gemäss Anspruch 1 als Farbmittel für Kunststoffe, Lacke oder Druckfarben.

11. Verwendung von Monoazochinolon-Pigmenten gemäss Anspruch 1 als Farbmittel zur Herstellung von Farbfiltern.

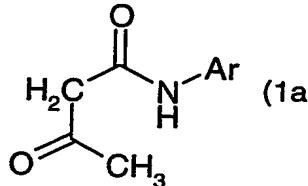
Zusammenfassung

Monoazochinolon-Pigmente, welche in einer ihrer tautomeren Formen der Formel



(1) entsprechen, worin W unsubstituiertes oder substituiertes

tes C₆-C₂₄-Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl oder ein Rest der Formel



(1a) ist, worin Ar unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₂₄-Aryl oder un-

substituiertes oder substituiertes Heteroaryl ist, Ar₁ unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₂₄-Aryl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl sind, R, R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Cyano, CF₃, Nitro, NR₃R₄, COOR₄, NR₄COR₃, COO⁻X⁺, COR₄, OR₄, SR₃, SO₂R₃, SO₂NR₃R₄, SO₃⁻X⁺, oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch R₅ substituiertes C₆-C₂₄-Aryl bedeuten, R₃ C₁-C₆-Alkyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Hydroxy, OR₇, Cyano, Nitro, SR₇, NR₆R₇, COOR₇, CONR₆R₇, NR₆COR₇, NR₆COOR₇, COO⁻X⁺, COR₄, OR₄, SO₂R₇, SO₂NR₆R₇, SO₃⁻X⁺ oder SO₃R₇ substituiertes C₆-C₁₂-Aryl, ist, R₄ Wasserstoff ist oder die Bedeutung von R₃ hat, R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Nitro NR₇R₈ oder OR₇ ist, R₆ Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl, R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Benzyl steht, und X⁺ ein Kation H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺_{1/2}, Ca⁺⁺_{1/2}, Sr⁺⁺_{1/2}, Ba⁺⁺_{1/2}, Cu⁺, Cu⁺⁺_{1/2}, Zn⁺⁺_{1/2}, Mn⁺⁺_{1/2}, Al⁺⁺⁺_{1/3} oder [NR₉R₁₀R₁₁R₁₂]⁺ ist, worin R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Nitro, OR₅, NR₁₆R₁₇ substituiertes Benzyl sind, und R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl stehen, eignen sich zum Färben von hochmolekularem Material und zeichnen sich durch gute Echtheiten der erhaltenen Färbungen aus.



T/EP2004/050308



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:



- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox